

PAT-NO: JP359152210A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59152210 A

TITLE: RECOVERY METHOD OF ARGON

PUBN-DATE: August 30, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOMOMURA, MASAOMI

OTANI, KOJI

YAHAGI, TOSHIO

NOKITA, SHUNSUKE

SOMEYA, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

N/A

APPL-NO: JP58024639

APPL-DATE: February 18, 1983

INT-CL (IPC): C01B023/00, B01J023/40 , C21C005/40 ,
F27D017/00

US-CL-CURRENT: 95/138, 95/140

ABSTRACT:

PURPOSE: To recover Ar in the waste gas discharged from an AOD furnace, economically, in high efficiency, by passing the waste gas through a catalytic burner and an adsorption tower, thereby burning and removing the existing hydrogen, and adsorbing and removing the gas components other than Ar.

CONSTITUTION: The water gas 23 discharged from an Ar-O₂ draft (AOD) furnace is cleaned and cooled by passing through the dust collect 2, the cooler 3 and the blower 4, and stored in the tank 5. The stored gas is passed through an Ar recovering apparatus 10 composed of the catalytic burner 6 and the adsorption tower 9 to remove the components in the waste gas other than Ar, and the recovered gas is returned to the AOD furnace. The catalytic burner 6 of the Ar recovering apparatus 10 is packed with a Pd catalyst to effect the selective combustion of H₂ in the waste gas at 100~250°C and remove in the form of water. The adsorption tower 9 is packed with synthetic

zeolite as an adsorbent to adsorb and remove the components other than Ar, e.g.

CO, CO₂, water, etc., and the Ar-rich gas is recovered and supplied again to the AOD furnace.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—152210

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 23/00
B 01 J 23/40
C 21 C 5/40
F 27 D 17/00

識別記号

庁内整理番号
7508—4G
7624—4G
6527—4K
6441—4K

④ 公開 昭和59年(1984)8月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ アルゴンの回収方法

① 特 願 昭58—24639

② 出 願 昭58(1983)2月18日

⑦ 発 明 者 友村政臣

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 大谷耕二

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 矢萩捷夫

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 野北舜介

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 染矢和夫

下松市東豊井794番地株式会社
日立製作所笠戸工場内

① 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

④ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外3名

明 細 書

発明の名称 アルゴンの回収方法

特許請求の範囲

1. アルゴン—酸素吹錬炉から排出されたアルゴンを主成分とし一酸化炭素、水素および酸素等を含有してなる排ガス組成物からアルゴンを回収する方法において、排ガス組成物を触媒に接触させることによつてそれに含有された水素を選択的に燃焼させる接触燃焼工程、および該工程を経たガス組成物からアルゴンを除く成分を加圧下において吸着剤に吸着させることによつてアルゴンを濃縮し採集する吸着工程を含むことを特徴とするアルゴンの回収方法。

2. 触媒としてパラジウムを用いる特許請求の範囲第1項記載のアルゴンの回収方法。

3. 排ガス組成物の空間速度 $15,000 \text{ h}^{-1}$ 以下、触媒層温度 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の条件において、水素を選択的に燃焼させる特許請求の範囲第1項記載のアルゴンの回収方法。

4. 合成ゼオライト系吸着剤が充填された複数箇

(1)

の吸着塔を用い、かつ、

前記吸着工程が、吸着塔に排ガス組成物を圧入する(加圧)段階、アルゴンを除く該ガス組成物の成分を加圧下に吸着させることによつてアルゴンを濃縮し取出す(吸着)段階、吸着塔内を大気圧まで減圧することによつて前記被吸着成分を脱着する(脱着)段階、脱着後の吸着剤を前記濃縮されたアルゴンの一部を用いて洗い再生する(バージ)段階、および、吸着剤が再生された塔と吸着を終えた塔とを連通させることによつて両塔内圧力を均等にする(均圧)段階から成る特許請求の範囲第1項記載のアルゴンの回収方法。

5. 脱着段階において、吸着塔内を大気圧以下にまで減圧することによつて被吸着成分を脱着するとともに吸着剤を再生し、前記バージ段階を省略した特許請求の範囲第4項記載のアルゴンの回収方法。

6. アルゴン—酸素吹錬炉から排出され、アルゴンを主成分とし一酸化炭素、水素および酸素等を含有してなる排ガス組成物からアルゴンを回収す

(2)

る装置において、触媒を内蔵し排ガス組成物中の水素を過剰に燃焼させる接触燃焼器、該燃焼器を経たガス組成物を吸着塔に圧入する圧縮機、およびガス組成物中のアルゴンを除く成分を吸着する吸着剤を充填された複数の吸着塔を少なくともそなえ、かつ、該吸着塔にガス組成物の送入、濃縮されたアルゴンの取出し、脱着ガスの排出、および濃縮アルゴンの塔間相互での転送のための配管が設備されたことを特徴とするアルゴンの回収装置。

発明の詳細な説明

本発明はアルゴン回収方法に係り、特にアルゴン・酸素吹錬 (Argon Oxygen Decarburization 略称 AOD) 炉などからの排ガスに含まれるアルゴンのみを分離精製して回収する方法に関する。

AOD 炉におけるアルゴン・酸素吹錬法は、高価なクロムを酸化させることなしに脱炭することができ、良好な品質の製品を得られるので、高クロム鋼の新しい精製法として注目を浴び、製錬に採用されている。

(3)

共存する酸素を消費しつつ吸着されやすい水分に変えて、一酸化炭素等とともに、圧力差を利用した吸・脱着法に付し該ガス組成物から分離することにより、アルゴンを濃縮し回収する構想からなる。

すなわち、本発明の特徴は、アルゴン・酸素吹錬炉から排出され、アルゴンを主成分とし一酸化炭素、水素および酸素等を含有してなるガス組成物からアルゴンを回収する方法において、ガス組成物を触媒に接触させることによつてそれに含まれた水素を過剰的に燃焼させる接触燃焼工程、および、該工程を経たガス組成物からアルゴンを除く成分を加圧下において吸着剤に吸着させることによつてアルゴンを濃縮し採集する吸着工程を含むことである。

詳しくは、前記した水素の燃焼処理は、ガス組成物の空間速度 $15,000 \text{ h}^{-1}$ 以下、燃焼温度 (触媒層温度) $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の条件を保持しつつ実施される。

本発明における AOD 炉排出ガス組成物からの

(5)

この AOD 炉排ガス中のアルゴンは、 $60 \sim 80\%$ と高濃度で含まれしかも高価なことから、該排ガスから分離回収され再使用される方向に在る。そのようなアルゴン回収方法として、例えば特公昭 52-28750 には、排ガス中の一酸化炭素を酸化し、生成した二酸化炭素を深冷法によつて固化し分離することによつて、アルゴンを回収する方法が提案され、特公昭 50-8999 には、AOD 炉排ガス中の一酸化炭素を銅・アンモニア錯体を用いて、また、二酸化炭素をアルカリを用いてそれぞれ除くことによつて、アルゴンを回収する方法が開示されている。前者の方法は、 -100°C 程度までの深冷処理を必要とするので、装置構造の点に難を有する。一方、後者は、吸収と放散の操作を要するため、ユーティリティに難点を生じる。

本発明は、従来法における上記のような事情を考慮し、効率良く経済的かつ工業的に実施できるアルゴンの回収方法を提供することを目的としている。それは、排ガス組成物に含まれる水素を、

(4)

アルゴン回収の流れは、第 1 図に示される。

AOD 炉 1 にはその底部に接続された配管 21 と 22 からそれぞれアルゴンと酸素とが吹込まれる。そして、該炉 1 から排出されるガス組成物は、管 23 によつて除塵器 2 に導かれ、こゝでダストを除かれ、さらに冷却器 3 において冷されたのち、ブロウ 4 によつて排ガスタンク 5 に貯えられる。

次いで、該タンク 5 から送り出された排ガスは、接触燃焼器 6 および吸着塔 9 等からなるアルゴン回収装置 10 において、アルゴン以外の他の含有成分を実質的に除去され、精製されたアルゴンとして配管 35、21 を経て再び AOD 炉 1 に供給される。

第 2 図には、前記アルゴン回収装置の構成系統が例示される。第 2 図において、管 27 により、第 1 図の排ガスタンク 5 からとり出された排ガス組成物が接触燃焼器 6 に導かれる。こゝでは、触媒の作用によつてガス組成物中の水素が過剰的に燃焼される。その反応には該組成物に含有される酸素のほか、必要に応じ管 29 から補給される酸

(6)

素が使用される。

接触燃焼処理をうけた排ガス組成物は、圧縮機 7 によつて加圧され、それによつて生じた熱を冷却器 8 により除去される。それから、該ガス組成物は管 3 2、電磁弁 5 1、5 5 または 5 9 を通つてそれぞれ吸着塔 9 a、9 b、または 9 c に圧入される。これらの吸着塔における加圧吸着処理によつて不純分を吸着除去され凝縮されたアルゴンは、電磁弁 5 3、5 7、または 6 1 から管 3 3 を経て製品ガスタンク 1 1 に貯えられ、管 3 5 を介して随時とり出される。

水素を燃焼する触媒としては白金・アルミナ、パラジウム・アルミナなどがあるが、白金は、水素と一酸化炭素の共存系に対しては、一酸化炭素により強く被毒し顕著な活性低下を来すので好ましくない。一方、パラジウムは、白金に比較し一酸化炭素による活性低下が少ないので、水素・一酸化炭素共存系に対する触媒として、適当である。これらの知見に基づき本発明においては、接触燃焼器にパラジウム・アルミナ触媒が使用される。

(7)

下の吸着塔内に、吸着段階にある他塔で凝縮された一部のアルゴンが導入され、両塔内の圧力が平均化される。これによつて、次の加圧、吸着段階に入るガス組成は、もとの排ガス組成物よりもアルゴンに富むことになり、回収されるアルゴンの凝縮度と収率の向上を図ることができる。

加圧段階 燃焼処理済みの排ガス組成物が、均圧化された塔内に所望の吸着操作圧力に達するまで圧入される。

吸着段階 排ガス組成物中の一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水分が吸着され、それによつて凝縮されて未吸着で残るアルゴンが、塔頂から抜き出され回収される。

脱着段階 塔内圧力が大気圧まで降下されるとともに、前段階で吸着された一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水分が放出される。塔内が大気圧以下に減圧されて操業されることは、有効である。

パージ段階 大気圧下にある塔内へ塔頂から、吸

(9)

該触媒によつて、一酸化炭素の共存下においても水素を微少残留濃度以下まで低減できる。実際上は水素含量に対し酸素を化学当量よりやや過剰になるよう補給することによつて、水素を実質的に除くことが可能かつ有利である。なお、触媒担体はアルミナに限定されず、他の公知の担体も用いられる。

また、前記吸着塔には、アルゴンに比較して水分、一酸化炭素、二酸化炭素や水分を、選択的に吸着しやすい吸着剤が充填され、例えばゼオライト 5 A などが使用できる。なお、以下の実施例ではゼオライト 5 A が用いられた。吸着圧力は、吸着剤の性能に依存するが、ゲージ圧数気圧程度でよい。

次に、吸着操作すなわち圧力差吸脱着法によるサイクルは、第 2 図に示される 3 基一連の吸着塔の例において、第 1 表のような 6 工程からなり、各塔は均圧、加圧、吸着、脱着およびパージの 5 段階を踏む。

均圧段階 パージにより吸着剤が再生された常圧

(8)

着段階にある他塔の凝縮アルゴンの一部が導入され、吸着剤を洗浄し再生させたのち、塔底からパージされる。

第 1 表

吸着塔	1	2	3	4	5	6
9 a	吸着	脱着	パージ	均圧	加圧	
9 b	均圧	加圧	吸着	脱着	パージ	
9 c	脱着	パージ	均圧	加圧	吸着	

次に、第 2 図に示される吸着塔の運転操作の手順を、第 1 表に従つて具体的に述べる。

第 1 工程では、吸着塔 9 a、9 b、および 9 c はそれぞれ吸着、均圧、そして脱着段階に入る。その際、電磁弁 5 3、5 4、5 8、および 6 0 は開放、電磁弁 5 1、5 2、5 5、5 6、5 7、5 9、6 1、6 2、6 3、および 6 4 は閉じられる。この弁操作によつて、吸着塔 9 a 内にある排ガス組成物から一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水分が吸着剤に吸着され、残ったアルゴンは電磁弁 5 3、管 3 6 を通り製品ガスタンク 1 1 に入る。

一方、吸着塔 9 b は均圧段階にあり、吸着塔

(10)

9 a から電磁弁 5 4、管 3 4、電磁弁 5 8 を経て導入される一部の濃縮アルゴンによつて、大気圧状態から昇圧される。さらに、脱着段階にある吸着塔 9 c においては、前段階で吸着された排ガスの成分が電磁弁 6 0 およびガス排出管 3 6 を介して排出され、それに伴い塔内圧は降下している。

第 2 工程においては、吸着塔 9 a は引続き吸着段階にあり、吸着塔 9 b、9 c はそれぞれ加圧、バージ段階に入る。その際、電磁弁 5 3、5 4、5 5、6 0 および 6 2 は開かれ、同 5 1、5 2、5 6、5 7、5 8、5 9、および 6 1 は閉じられる。この弁操作によつて、前工程で均圧された吸着塔 9 b には、排ガス組成物が圧縮機 7、冷却器 8、ガス送入管 3 2 および電磁弁 5 5 を経て供給され加圧される。さらに、バージ段階に入つた吸着塔 9 c には、吸着塔 9 a から電磁弁 5 4、管 3 4 および電磁弁 6 2 を通つて濃縮アルゴンが導入され、吸着剤の再生を行う。再生処理後のバージガスは、電磁弁 6 0、管 3 6 を経て米外に排出される。

(11)

第 5 工程においては、吸着塔 9 a と 9 b はそれぞれ均圧、脱着段階として、吸着塔 9 c は吸着段階として操作される。その際に電磁弁 5 4、5 6、6 1 および 6 2 は開かれ、5 1、5 2、5 3、5 5、5 7、5 8、5 9 および 6 0 は閉じられる。

また、第 6 工程においては、吸着塔 9 a、9 b、および 9 c はそれぞれ加圧、バージ、および吸着段階として操作される。このとき、電磁弁のうち 5 1、5 6、5 8、6 1 および 6 2 が開かれ、同 5 2、5 3、5 4、5 5、5 7、5 9 および 6 0 が閉じられる。

前述の説明において、均圧段階およびバージ段階にある吸着塔に導入される濃縮アルゴンは、吸着段階にある吸着塔から供給されたが、また、製品ガスタンクから電磁弁 6 4 を通じて供給することもできる。

さらに、第 5 図に示されるように、管 3 6 に真空ポンプ 1 2 を接続し、吸着されたガス成分を減圧下に脱着させることができる。この方法によれば、吸着剤が効率よく再生されるので、前述のバ

(13)

第 3 工程においては、吸着塔 9 a、9 b、および 9 c は、それぞれ脱着、吸着、および均圧段階に入る。この場合には、電磁弁 5 2、5 7、5 8 および 6 2 が開かれ、同 5 1、5 3、5 4、5 5、5 6、5 9、6 0 および 6 1 は閉じられる。この弁操作によつて、吸着塔 9 a からは、前段階で吸着された排ガス組成物の成分が電磁弁 5 2 およびガス排出管 3 6 を経て排出され、同時に塔内圧は大気圧まで次第に低下する。吸着塔 9 b は吸着段階にあつて、該塔からは濃縮されたアルゴンが電磁弁 5 7、管 3 3 を通つて製品ガスタンク 1 1 に回収される。また、吸着塔 9 c は均圧段階に入り、吸着塔 9 b から濃縮アルゴンの一部が電磁弁 5 8 と 6 2 を経て導入される。

同様に、第 4 工程においては、吸着塔 9 a、9 b、および 9 c はそれぞれバージ、吸着、加圧段階として操作される。その際には、電磁弁のうち 5 2、5 4、5 7、5 8 および 5 9 が開かれ、5 1、5 3、5 5、5 6、6 0 および 6 1 が閉じられる。

(12)

バージ段階は省略されてよく、従つてアルゴンの回収率が向上する。

本発明においては、吸着塔の数はなんら限定されず、第 4 図と第 5 図とは実施形態の例を示しているにすぎない。

さて、A O D 炉から排出されるガスは、主成分アルゴンをはじめ、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素、水素および水などを含む組成物である。第 1 表に記された組成範囲のガス組成物について、パラジウム・アルミナ触媒が充填された燃焼器における触媒層温度（燃焼温度）とガスの空間速度とを第 2 表の範囲に設定して実験した結果、排ガス組成物の空間速度と、水素の燃焼終了温度 T_{H_2} および一酸化炭素の燃焼開始温度 T_{CO} との関係として、第 3 図が得られた。また、空間速度 $15,000 \text{ h}^{-1}$ において、水素および一酸化炭素の未反応で残存する分率 C/C_0 の燃焼温度への依存性は、第 4 図のようであつた。こゝで、 C_0 は排ガス組成物に含まれていたそれぞれのガスの初濃度、 C は燃焼処理後のそれぞれのガス濃度である。

(14)

第 2 表

排ガス組成	Ar 68~83%, CO 0~20% CO ₂ 2~4%, N ₂ 7~12% O ₂ 0.5~1%, H ₂ 0.2~0.5% H ₂ O 飽和
燃焼温度	20~300℃
空間速度	1,000~30,000 h ⁻¹

これらの図面から、次のことが知られる。

空間速度 15,000 h⁻¹ 以上において水素を完全に燃焼させるには触媒層の温度 250℃ 以上に高める必要がある。その場合には、水素の燃焼が完了する以前に一酸化炭素の燃焼も起るので、燃焼に伴う発熱量が大きく触媒層温度の上昇を招くうえに、該処理後、次の吸着工程に入る前に該ガス組成物から大量の熱エネルギーを除去しなければならぬ。一方、ガスの空間速度 15,000 h⁻¹ 以下においては、触媒層温度が 100℃ 以下になると水素の燃焼が十分に行なわれない。

従つて、水素を選択的に燃焼させるためには、空間速度 15,000 h⁻¹ 以下、燃焼（触媒層）温度

(15)

酸素は濃度 0.1% 以下であつた。また、該ガス組成物を吸着処理することによつて、アルゴンが濃度 9.5~99.5%，収率 50~65% で回収された。

さらに、脱着段階において吸着塔内を 50~150 mm Hg まで減圧にして操業し、バージ段階を省略して実施した結果、濃度 9.5~99.5% のアルゴンが収率 50~75% で回収された。

前述のように、アルゴン—酸素吹錬炉からの排出ガス組成物に、本発明の接触燃焼処理および圧力差吸着処理の 2 段処理を適用することによつて水素を含まない高濃度アルゴンを好収率で回収することができる。なお、一酸化炭素も濃縮されるので、回収して燃料、化学原料として利用する途が開かれる。

図面の簡単な説明

第 1 図はアルゴン—酸素吹錬炉に本発明を適用した場合の流れ図、第 2 図は接触燃焼工程と圧力差吸着工程の説明用系統図であり、第 3 図は接触燃焼工程のガス空間速度と水素燃焼点および一

(17)

100~250℃ の条件が保持されることが好ましい。

上記のような条件ならびに第 1 表に準じた操作法に従つて、AOD 炉からの排ガス組成物を処理した。そのときのガス組成および装置条件は第 3 表のとおりである。

第 3 表

排ガス組成	Ar 68~83%, CO 10~20% CO ₂ 2~4%, N ₂ 7~12% O ₂ 0.5~1%, H ₂ 0.2~0.5% H ₂ O 飽和
H ₂ 燃焼温度	100~250℃
空間速度	15,000 h ⁻¹
吸着塔容積	20 L
操作室:吸着	2~6 Kg/cm ² ・G
脱着	大気圧
サイクル時間	135~270 s
Ar 取出量	800~1,600 L/h

実測した結果、接触燃焼器の出口から採取されたガス組成物に含まれた水素は濃度 0.01% 以下、

(16)

酸化燃焼開始点との関係を示し、第 4 図は空間速度 15,000 h⁻¹ における水素および一酸化炭素の燃焼の触媒層温度への依存性を示す。また、第 5 図は、脱着を減圧下で行う場合の圧力差吸着工程の系統図の例である。

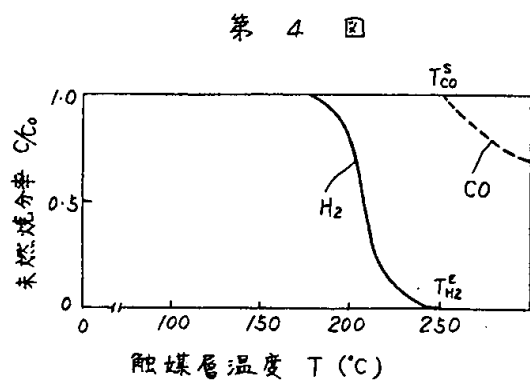
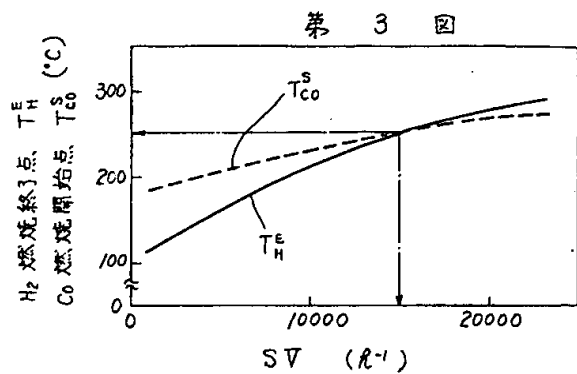
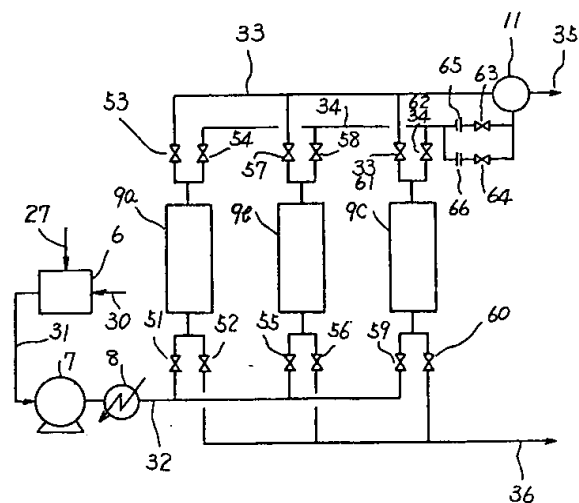
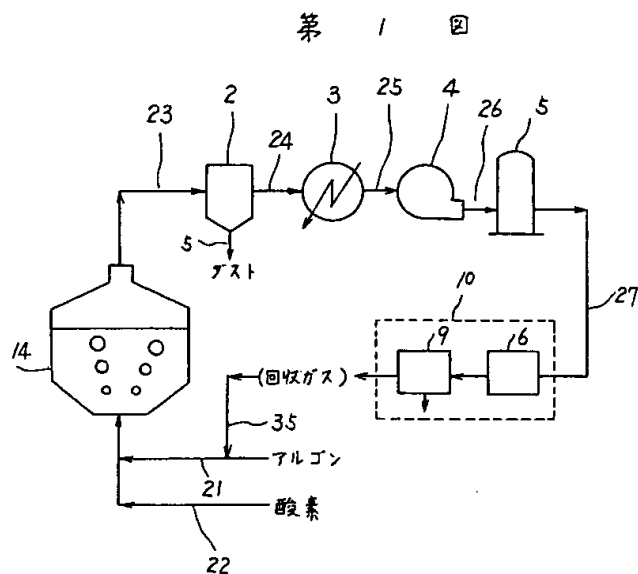
1…アルゴン—酸素吹錬炉、2…除塵器、3…冷却器、4…ブロワ、5…タンク、6…接触燃焼装置、7…圧縮機、8…冷却器、9…吸着塔、11…製品ガスタンク、12…真空ポンプ、51~64…電磁弁、65、66…絞り弁。

代理人 弁理士 高橋明夫



(18)

第 2 図



第 5 図

